

О. В. Кылосова, А. Б. Илбулдина,
О. В. Ярославцева

Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28.
E-mail: o.v.yaroslavceva@urfu.ru

Исследование мгновенной скорости алюминия в средах с разной кислотностью

Методом поляризационного и электрического сопротивления исследована мгновенная скорость коррозии алюминия в средах с различной кислотностью. Полученные временные ряды мгновенной скорости коррозии проанализированы методом нормированного размаха. В результате установлено, что во всех исследованных средах процесс коррозии имеет стохастический характер, причем временные ряды мгновенной скорости антиперсистентны.

Ключевые слова: электрохимия, коррозия, алюминий.

© Кылосова О. В., Илбулдина А. Б., Ярославцева О. В., 2015

Введение

С точки зрения наблюдения за развитием коррозионного процесса, больший интерес представляет дифференциальная характеристика скорости коррозии, так называемая мгновенная скорость коррозии [1].

Поскольку коррозионный процесс на металлической поверхности, скорее всего, развивается крайне неравномерно, то фиксируя мгновенные значения скорости коррозии, можно проследить чередование его активации с по-

следующим временным затуханием, которое вновь может сменяться реактивацией. Наблюдения за подобными изменениями мгновенной скорости на начальном этапе развития коррозионного процесса могут быть положены в основу при разработке долгосрочной прогнозной модели коррозии. Поэтому актуальным является выбор методологии исследования мгновенной скорости коррозии.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали алюминиевую проволоку (Al не менее 99,6–99,7 %(масс.)).

Мгновенную скорость коррозии алюминия изучали в трех растворах: H_2SO_4 , Na_2SO_4 и NaOH , pH которых составляла 0,78, 5,71 и 11,11 соответ-

ственно. Мгновенную скорость коррозии оценивали двумя методами: поляризационного и электрического сопротивлений. Измерение поляризационного сопротивления и снятие поляризационных кривых осуществляли в стандартной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами при помощи измерительной станции Solartron 1280C. Схема измерения представлена на рис. 1.

Программа измерения поляризационного сопротивления включала 300 циклов, которые состояли из измерения бестокового потенциала в течение 10 с, с последующей разверткой потенциала от -15 до $+15$ мВ относительно стационарного потенциала, скорость развертки 3 мВ/с. Поляризационные кривые для определения коэффициентов Тафеля снимали поляризацией из катодной области в анодную при линейной развертке потенциала 3 мВ/с.

Измерение электрического сопротивления осуществляли при помощи высокоомного вольтметра. Схема установки приведена на рис. 2. Временной интервал между измерениями составлял 30 с, в каждом растворе осуществляли по 300 измерений.

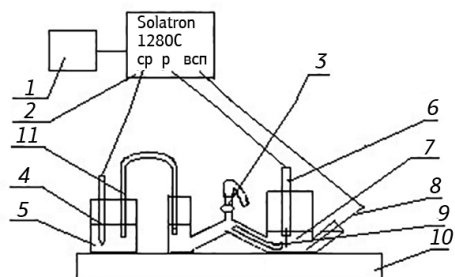


Рис. 1. Схема установки для поляризационных измерений:

- 1 – компьютер; 2 – электрохимическая станция; 3 – ходовой кран;
- 4 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 5 – насыщенный раствор KCl;
- 6 – рабочий электрод; 7 – рабочий раствор;
- 8 – платиновый вспомогательный электрод; 9 – капилляр Гебера – Луггина;
- 10 – подставка под ячейку;
- 11 – электролитический ключ

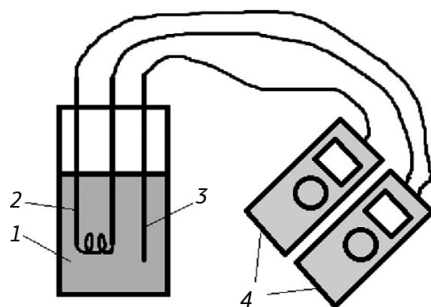


Рис. 2. Схема измерения электрического сопротивления: 1 – стакан с исследуемым раствором, 2 – исследуемый образец (в виде спирали из проволоки), 3 – термopара, 4 – высокоомные вольтметры

Результаты и их обсуждение

Типичная кривая временной зависимости экспериментального поляризационного сопротивления алюминиевого образца приведена на рис. 3.

По экспериментальным данным поляризационного сопротивления (R_p) были рассчитаны значения мгновенной

скорости коррозии в токовых единицах ($i_{корр}$, А/см²) по уравнению Штерна – Гири [2]:

$$i_{корр} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3 \cdot (b_a + b_k) \cdot R_p}, \quad (1)$$

где b_a и b_k – тафелевские наклоны анодного и катодного процессов.

Во всех исследуемых растворах на временной зависимости мгновенной скорости коррозии присутствовали колебания. Наличие колебаний свидетельствует о том, что коррозионный процесс имеет стохастический характер. Амплитуда колебаний и общий тренд изменения поляризационного сопротивления позволяют предположить следующие особенности коррозионного процесса:

- в нейтральном растворе соли растворение алюминия происходит в порах имеющейся на поверхности оксидной пленки;

- в растворе серной кислоты первоначальное более или менее активное растворение сменяется восстановлением оксидной пленки, и процесс растворения замедляется и локализуется в порах оксидной пленки;

- в щелочи наблюдается растворение алюминия в трещинах быстрораствущей пленки алюмината.

Экспериментальные кривые изменения во времени электрического сопротивления алюминиевого образца также имели характерные колебания во всех исследованных средах (рис. 4).

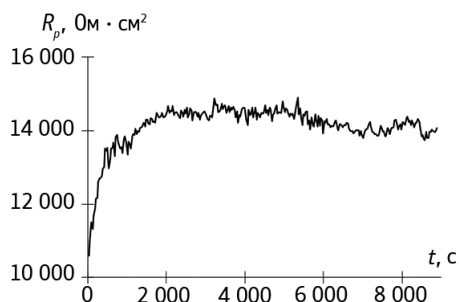


Рис. 3. Поляризационное сопротивление алюминиевого образца в растворе сульфата натрия

Мгновенная скорость коррозии (V , мкм/с) может быть рассчитана исходя из зависимости электрического сопротивления от радиуса проволоочного образца [3]:

$$V = -\frac{\partial r}{\partial t} = \left(\frac{\rho \cdot l}{4\pi} \right)^{1/2} \cdot R(t)^{-3/2} \cdot \frac{\partial R}{\partial t}, \quad (2)$$

где r – радиус алюминиевой проволоки; ρ – удельное электрическое сопротивление алюминия; l – длина алюминиевой проволоки; $R(t)$ – значение сопротивления в момент времени t .

Полученные временные зависимости скорости коррозии имеют колебания вне зависимости от состава коррозионного раствора. Это свидетельствует о том, что, несмотря на значительно отличающиеся значения электрического сопротивления и амплитуды колебаний, в разных растворах стохастический характер растворения сохраняется.

С целью выявления характера (случайный или фрактальный) временные ряды были обработаны по методике Херста. Метод предполагает нормирование данных к нулевому, среднему и стандартному отклонению. Рассчитанные значения показателя Херста для временных рядов поляризацион-

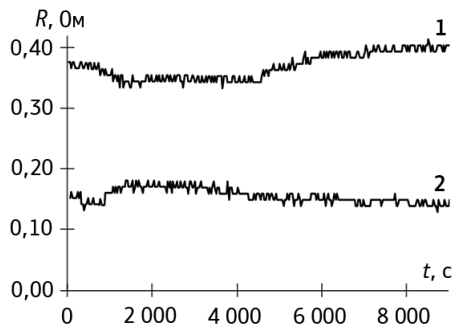


Рис. 4. Электрическое сопротивление алюминиевого образца: 1 – в серной кислоте; 2 – в щелочи

ного и электрического сопротивлений в исследуемых средах (табл. 1) лежат в интервале от 0 до 0,5. Соответственно, все проанализированные экспериментальные временные ряды антиперсистентны, то есть наблюдаемый в начальный момент времени рост скорости коррозии в дальнейшем может смениться уменьшением.

Выводы

1. Проведены исследования электрохимического поведения алюминия методами электрического и поляризационного сопротивления в растворах с разным pH.

2. На основании полученных временных зависимостей мгновенной скорости коррозии подтверждено, что процесс коррозии на поверхности алюминиевого образца развивается немонотонно: имеющиеся на графиках колебания свидетельствуют о стохастическом характере процесса.

3. При обработке временных рядов поляризационного и электрического сопротивлений выявлено, что коррозионный процесс на поверхности алюминия имеет антиперсистентный характер вне зависимости от наличия пассивной пленки.

Результатами измерения поляризационного сопротивления подтвержде-

Таблица 1
Показатель Херста временных рядов поляризационного и электрического сопротивления

Временной ряд	Solution		
	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	NaOH
Поляризационное сопротивление	0,42 ± 0,21	0,27 ± 0,13	0,27 ± 0,08
Электрическое сопротивление	0,29 ± 0,02	0,29 ± 0,05	0,33 ± 0,04

ны известные данные о коррозионной стойкости алюминия в средах с различным pH, а именно:

- разрушение пассивной пленки и интенсивное растворение в щелочном растворе;
- пассивация оксидной пленкой в нейтральном растворе;
- восстановление присутствующим в растворе кислородом, оксидной пленки, растворяющейся при контакте с кислым раствором.

5. В ходе анализа экспериментальных данных установлено, что определение скорости коррозии методом электрического сопротивления возможно в случае активного растворения металла в коррозионной среде, как например алюминий в щелочной среде. При наличии растущей пассивной пленкой этот метод не применим.

1. Герасимов В. В. Коррозия алюминия и его сплавов. М. : Металлургия, 1988. 113 с.
2. Жук Н. Р. Курс теории коррозии и защиты металлов. М. : Металлургия, 1976. 472 с.
3. Петерс Э. Фрактальный анализ финансовых рынков: применение теории хаоса в экономике / пер. с англ. М.: Интернет-Трейдинг, 2004. 304 с.